

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175814

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/86
 B01D 71/02
 G01N 27/406
 H01M 4/88
 H01M 8/02
 H01M 8/12

(21)Application number : 2000-370393

(71)Applicant : NGK SPARK PLUG CO LTD

(22)Date of filing : 05.12.2000

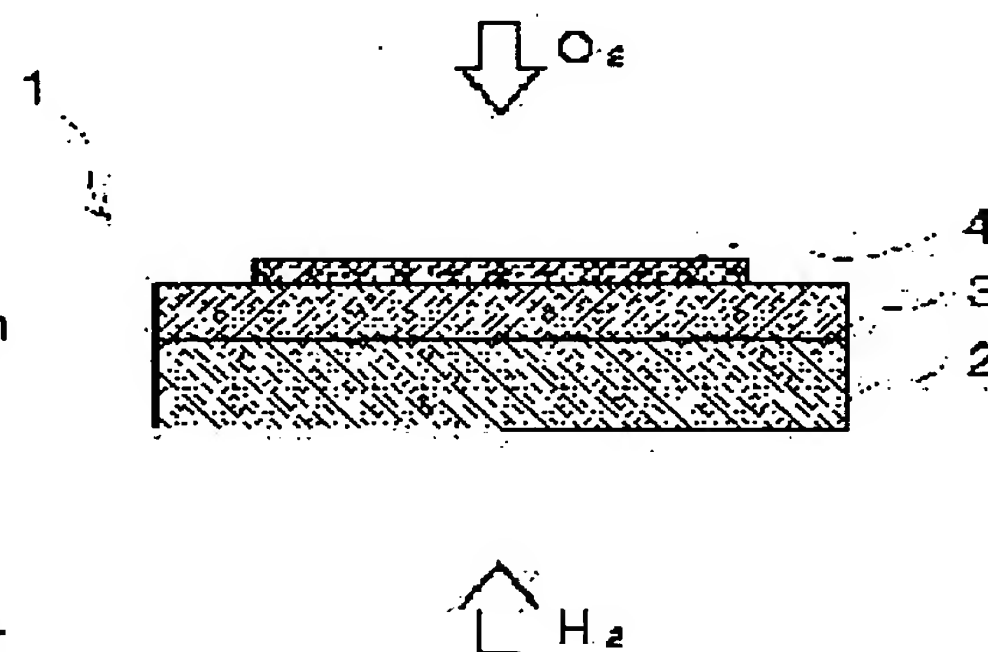
(72)Inventor : SHIBATA MASAHIRO
 ISHIKAWA HIROYA
 IIO SATOSHI

(54) MANUFACTURING METHOD OF FUEL ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL, THE SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte type fuel cell and its low-cost manufacturing method provided with a fuel electrode, which is superior in fuel gas permeability and electrical conductivity.

SOLUTION: This fuel cell 1 is provided with the fuel electrode 2, the solid electrolyte 3 formed on the fuel electrode 2, and an air pole 4 formed on the solid electrolyte 3. The fuel electrode 2 consists of two or more porosity composition layers, which have pores, with differing diameters. The diameters of the pores become large one by one, going from the interface side of the solid electrolyte 3 of the fuel electrode 2 to the surface side of the fuel electrode 2. The pores are formed at positions, where a pore forming material (graphite and/or carbon black) has disappeared by baking processing, and the porosity of the fuel electrode 2 is 8 to 55%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-175814

(P2002-175814A)

(43)公開日 平成14年6月21日(2002.6.21)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

H 0 1 M 4/86

H 0 1 M 4/86

T 2 G 0 0 4

B 0 1 D 71/02

B 0 1 D 71/02

4 D 0 0 6

G 0 1 N 27/406

H 0 1 M 4/88

T 5 H 0 1 8

H 0 1 M 4/88

8/02

E 5 H 0 2 6

8/02

8/12

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願2000-370393(P2000-370393)

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(22)出願日

平成12年12月5日(2000.12.5)

(72)発明者 柴田 昌宏

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72)発明者 石川 浩也

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74)代理人 100094190

弁理士 小島 清路

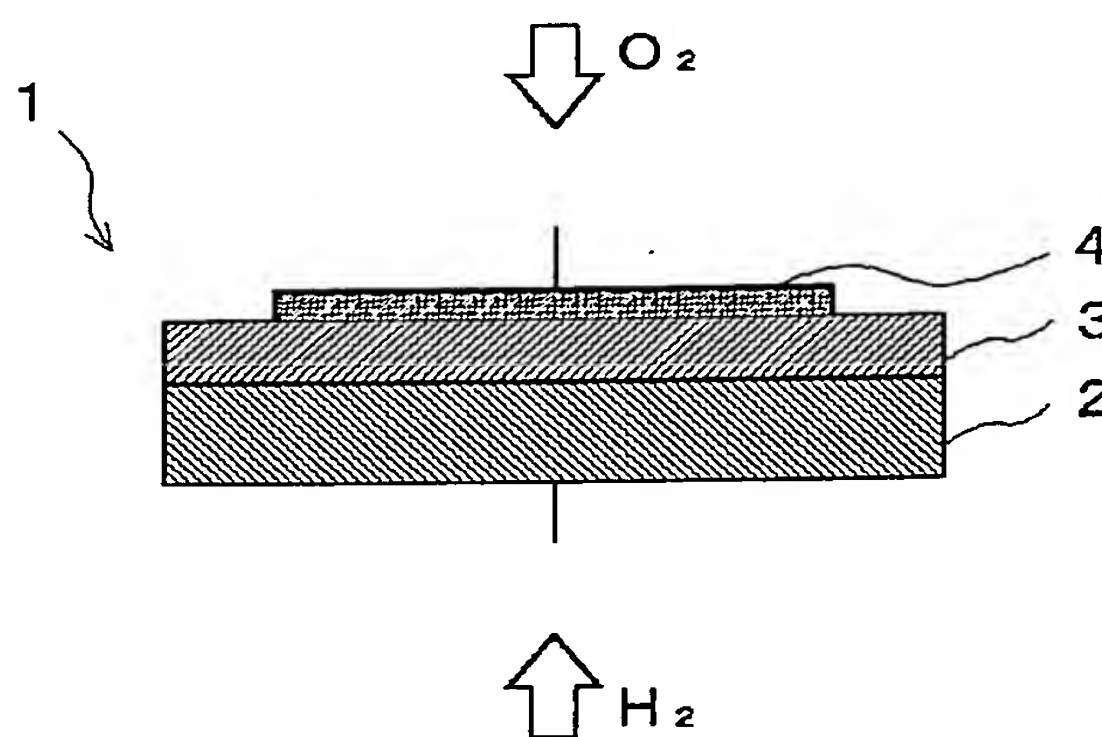
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用燃料極の製造方法並びに固体電解質型燃料電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 燃料ガス透過性及び電気電導性に優れる燃料極を備える固体電解質型燃料電池及び低コストの製造方法を提供する。

【解決手段】 本燃料電池1は、燃料極2と、燃料極2の上に形成される固体電解質3と、固体電解質3の上に形成される空気極4とを備え、燃料極2が気孔径の異なる気孔を有する複数の多孔体構成層からなり、燃料極2の固体電解質3との界面側から燃料極2の表面側へ向かって気孔径が順次大きくなる。気孔は、気孔形成材(グラファイト及び/又はカーボンブラック)が焼成処理によって消滅した位置に形成され、燃料極2の気孔率は8～55%である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料極と、該燃料極の上に形成される固体電解質と、該固体電解質の上に形成される空気極とを備える固体電解質型燃料電池において、該燃料極が気孔径の異なる気孔を有する複数の多孔体構成層からなり、該燃料極の該固体電解質との界面側から該燃料極の表面側へ向かって気孔径が順次大きくなることを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 上記燃料極が3層以上の多孔体構成層からなる請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 上記燃料極の気孔率が8～55%である請求項1又は2に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 燃料極を構成する成分原料と気孔形成材との混合比、該成分原料と該気孔形成材との配合順序及び混合時間の少なくとも1種を変えて複数種類の原料スラリーを調製するスラリー調製工程と、該各原料スラリーを成形して、複数種類のグリーンシートを調製するグリーンシート調製工程と、得られた該各グリーンシートを、焼成後に形成される燃料極を構成する複数の多孔体構成層の気孔径が順次大きくなるように積層して積層体を形成する積層工程と、該積層体を焼成する焼成工程と、を備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池用燃料極の製造方法。

【請求項5】 上記気孔形成材がグラファイト及び／又はカーボンブラックである請求項4記載の固体電解質型燃料電池用燃料極の製造方法。

【請求項6】 燃料極の上に固体電解質のスラリーを塗布する塗布工程と、該スラリーを焼成する焼成工程と、該固体電解質上に空気極を形成する空気極形成工程と、を備えることを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項7】 上記燃料極は、気孔径の異なる気孔を有する複数の多孔体構成層からなり、該燃料極の該固体電解質との界面側から該燃料極の表面側へ向かって気孔径が順次大きくなるものである請求項6記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項8】 上記燃料極は、上記請求項4又は5に記載の製造方法により製造される請求項7記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は固体電解質型燃料電池用燃料極の製造方法並びに固体電解質型燃料電池及びその製造方法に関する。更に詳しくは、燃料ガス透過性及び電気導性に優れた燃料極を備える固体電解質型燃料電池及びその製造方法に関する。本発明の固体電解質型燃料電池用燃料極は、センサ、酸素透過膜等の電極、支持体等として使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 水素等の燃料の化学エネルギーを電気と

して直接取り出す各種の燃料電池が開発実用化されている。この燃料電池は通常、電解質層を挟んで一对の多孔質電極（燃料極、空気極）を配置すると共に、一方の電極（燃料極）に燃料ガスを接触させ、また他方の電極（空気極）に空気や酸素ガス等の酸化剤ガスを接触させ、この時に発生する電気化学的反応を利用して、上記電極間から電気エネルギーを取り出すようにしたものである。このように構成された燃料電池においては、燃料ガスと酸化剤ガスが供給されている限り、高い変換効率で電気エネルギーを取り出すことができる。上記燃料電池は、使用する電解質や作動温度によってリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体高分子型燃料電池、固体電解質型燃料電池に分類され、開発、実用化されている。その中でも特に固体電解質型燃料電池が、①電力への変換効率が高い、②一酸化炭素による電極の被毒がない等の点で近年注目されている。しかし、一方で固体電解質型燃料電池は、①動作温度が約1000℃と高いため、セル以外の燃料電池構成部品をセラミックで構成する必要があり、高価になること、②起動停止に伴う熱応力が大きくなること、③電極の劣化が進行しやすくなること等の問題がある。そこで動作温度を600℃～800℃の温度域とすることで金属部材の使用によるコスト低減、熱応力の緩和及び電極の劣化防止等を図る目的で研究が行われている。動作温度を低減するための方法としては、①電解質膜の酸化物イオン移動方向の厚みを薄くすることにより、酸化物イオンの移動抵抗を下げる、②より導電率の高い電解質材料を用いる等が挙げられる。前者の場合は固体電解質膜を自立させることが不可能であるため多孔体とした電極上に電解質膜を形成する方法を用いる。この多孔体を通して気体流路と電解質膜表面の間で反応ガス及び生成ガスが拡散、変換するためには、十分に大きな気体透過性が必要となる。一方で発電ロスを抑えるために導電率を大きく、且つセル構造を支えるために十分な強度が必要となる。これら相反した性能を実現するためには、多孔体の微構造を設計する必要がある。このような多孔体電極を製造する方法としては、特開平5-97536号公報に開示されているように、気孔形成材にカーボンファイバーを用いることにより、開気孔率の高い多孔体を作製できる。更に、Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy Vol. 47, No. 1 (2000) 78-85に開示されているように、樹脂フィルタを設置した成形型枠内にデンプン等の気孔形成材を添加したスラリーを注型、含浸させて、気孔径や気孔量の異なる2層の領域を有する多孔体を作製できる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 一般に多孔体の作製方法としては、気孔形成材を添加し、低圧で加圧、焼成する方法が行われているが、この方法によると、低圧で加圧しているため、取り扱い上での割れ、欠け等による不

良が発生しやすく、更に、燃料ガス透過性を良くするため、気孔率を上げると強度が著しく低下するといった問題がある。また、前記従来技術の場合は、気孔が繋がり燃料ガス透過性が向上するものの、一方で強度の制御が困難であり、固体電解質、燃料極、燃料の3物質が接する点（三相界面）を増加する効果はなく、その記述もない。また後記の場合は量産性に乏しく、製造コストが高くなる、といった問題がある。本発明は、燃料ガス透過性及び電気導性に優れる燃料極の製造方法並びに固体電解質型燃料電池及びそれを低コストで製造できるその製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、燃料ガス透過性及び電気導性に優れる燃料極を備える固体電解質型燃料電池及び低コストで製造できる製造方法について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。本発明の固体電解質型燃料電池は、燃料極と、該燃料極の上に形成される固体電解質と、該固体電解質の上に形成される空気極とを備える固体電解質型燃料電池において、該燃料極が気孔径の異なる気孔を有する複数の多孔体構成層からなり、該燃料極の該固体電解質との界面側から該燃料極の表面側へ向かって気孔径が順次大きくなることを特徴とする。

【0005】上記多孔体構成層は、2層以上、好ましくは3層以上であり、各々気孔径の異なる気孔の分布を傾斜させることができる。これにより燃料極を割りかけ、熱膨張等が異なる層を積層した構造としても、焼成時に割れ、剥がれ等のない燃料極とすることができ、性能も向上する。

【0006】上記燃料極の気孔率は、8～55%とすることができ、好ましくは10～55%、より好ましくは15～55%である。8%未満では燃料極に発生する過電圧が高くなり、また、55%を超えると過電圧が高く、強度不足によるクラックが発生しやすくなり、いずれも好ましくない。

【0007】上記燃料極が異なる気孔径を有する複数の多孔体構成層を固体電解質との界面側の気孔径が最も小さく、燃料と接する表面部へと固体電解質から離れるにつれて、順次気孔径が大きくなるように積層する作用としては、気孔径の異なる構成層とすれば、燃料ガス透過性と強度の両立を図るための微細構造制御が簡単に行うことができ、固体電解質と燃料極の界面では、燃料、電極、固体電解質の三相界面が多い状態になり反応が起こりやすくなり、逆に燃料ガスと直接接する燃料極表面では、大きな気孔による燃料ガス透過性に優れており、燃料極で発生する分極成分が低減される。

【0008】本発明の固体電解質型燃料電池用燃料極の製造方法は、燃料極を構成する成分原料と気孔形成材との混合比、該成分原料と該気孔形成材との配合順序及び混合時間の少なくとも1種を変えて複数種類の原料スラ

リーを調製するスラリー調製工程と、該各原料スラリーを成形して、複数種類のグリーンシートを調製するグリーンシート調製工程と、得られた該各グリーンシートを、焼成後に形成される燃料極を構成する複数の多孔体構成層の気孔径が順次大きくなるように積層して積層体を形成する積層工程と、該積層体を焼成する焼成工程と、を備えることを特徴とする。

【0009】上記燃料極を構成することとなる成分原料のうち、通常、主成分としてNiO粉末が用いられ、好ましくはY₂O₃を8～12mol%固溶させたZrO₂

(以下、「YSZ」という。)粉末との混合粉末を成分原料として用いることができる。混合粉末中のYSZ粉末量は、好ましくは0～50重量%、より好ましくは10～50重量%である。50重量%を超えると燃料極の導電率が著しく低下し好ましくない。一方、上記範囲にあれば、電解質との熱膨張率をマッチングさせやすくなる。上記燃料極を構成することとなるその他の成分原料としては、例えば、CeO₂系化合物粉末が挙げられ、

(CeO₂)_{1-x}(M₂O₃)_x (但し、MはSm, Gd, Yb, Nb等の希土類元素である。)粉末を用いることができる。希土類元素酸化物の役割は、CeO₂系化合物にイオン電導性を生じさせることである。このCeO₂系化合物の例としては、Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂、Ce_{0.8}Gd_{0.2}O₂等が挙げられる。

【0010】上記気孔形成材としては特に限定されないが、グラファイト及び／又はカーボンブラックとすることができ、グラファイト又はカーボンブラックの種類も特に限定されない。グラファイトの例としては人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。また、形状は球状であることが好ましく、平均粒子径が10μm以上のものが好ましく用いられる。上記焼成工程において、上記気孔形成材を含む積層体を焼成した際には、グラファイト及び／又はカーボンブラックが消失することになり、消失したその位置には、空隙（気孔）が残り、容易に多孔体構成層を形成することができる。

【0011】上記溶媒としては特に限定されないが、例えば、イソプロピルアルコール、エタノール、アセトン等又はこれらの混合したもの等を用いることができる。また、可塑剤としては特に限定されず、例えば、ジブチルフタレート等を用いることができる。

【0012】上記原料スラリーとしては、上記成分原料、上記気孔形成材、溶媒及び／又は可塑剤に、更にバインダー及び分散剤等を配合することができる。上記バインダーは成形したグリーンシートの成形形状を保持するために配合されるものであり、特に限定されない。その例としては、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、アセチルセルロース等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。上記分散剤としては特に限定されないが、ジエ

5

チルアミン、トリエチルアミン等が挙げられ、1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

【0013】上記スラリー調製工程において、原料スラリーの調製方法としては下記の(A)～(C)の方法を単独であるいはこれらを組み合わせることによって調製することができる。

(A) 上記成分原料と上記気孔形成材との配合比を変えて混合し複数種類の原料スラリーを調製する方法。

(B) 上記成分原料と上記気孔形成材との配合順序を変えて混合し複数種類の原料スラリーを調製する方法。

(C) 上記成分原料と上記気孔形成材との混合時間を変えて混合し複数種類の原料スラリーを調製する方法。

上記スラリー調製工程において、原料スラリーを混合する方法は特に限定されないが、通常ポットミルを用いて混合される。また、混合時間も特に限定されない。

【0014】上記グリーンシート調製工程において、その調製方法としては、特に限定されないが、ドクターブレード法、スラリーディッピング法等の各種シート成形法で調製することができる。上記積層工程において、上記積層体は、気孔径が順次大きくなるように積層されればよく、通常、圧着によって積層される。また、上記焼成工程において、上記積層体を焼成する方法としては特に限定されないが、通常、1300～1500℃で1～2時間焼成されて、燃料極が形成される。

【0015】本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法は、燃料極の上に固体電解質のスラリーを塗布する塗布工程と、該スラリーを焼成する焼成工程と、該固体電解質上に空気極を形成する空気極形成工程と、を備えることを特徴とする。

【0016】上記塗布工程において、塗布方法は特に限定されない。例えば、スクリーン印刷、カーテンコート、スピンコート等が挙げられる。このうち、スクリーン印刷が好ましく用いられる。上記焼成工程において、荷重をかけながら焼成することによって、割りがけが異なる燃料極と固体電解質とを共焼結することができる。また、上記焼成工程において、焼成する方法としては特に限定されないが、通常、1300～1500℃で1～2時間焼成される。

【0017】上記空気極形成工程において、空気極を構成する成分としては特に限定されないが、例えば、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 等が用いられる。また、その形成方法も特に限定されず、通常、スクリーン印刷等による方法が用いられる。

【0018】上記燃料電池の製造方法において、燃料極は、気孔径の異なる気孔を有する複数の多孔体構成層からなり、燃料極の固体電解質との界面側から燃料極の表面側へ向かって気孔径が順次大きくなるものとしてすることができる。また、上記の方法により製造された燃料極を用いて製造することができる。

【0019】

6

【発明の実施の形態】以下に本発明について実施例を挙げて具体的に説明する。

1. グリーンシートの作製

【作製例1】酸化ニッケル(NiO)粉末(高純度化学社製)60重量部とイットリアを8モル%固溶させたジルコニア(8YSZ)粉末(商品名;「TZ-8Y」、東ソー社製)40重量部を混合して成分原料とし、気孔形成材として平均粒径34 μm の人造黒鉛粉(東海カーボン社製)を5重量部加えた。次に、分散剤(ジエチルアミンを0.8重量部、及び有機溶媒としてトルエンとメチルエチルケトンとを2:3の割合で混合したもの80重量部をそれぞれ加え、アルミナ製ポットミルを用いて44時間混合した。その後、可塑剤(ジブチルフタレート)を7重量部、及びバインダー(ポリビニルアルコール)を20重量部加えて、更に24時間混合し、スラリーとした。そのスラリーをドクターブレード法にて縦200mm、横1200mm、厚さ800 μm のグリーンシートAを得た。

【0020】次に、上記 NiO 粉末60重量部と上記8YSZ粉末40重量部を混合し、上記分散剤を0.8重量部、及び上記有機溶媒を80重量部加えて、44時間混合した。その後、上記可塑剤を7重量部、上記バインダーを20重量部、気孔形成材として上記人造黒鉛粉を5重量部加え、更に24時間混合し、スラリーとした。そのスラリーをドクターブレード法にて縦200mm、横1200mm、厚さ800 μm のグリーンシートBを得た。また、上記 NiO 粉末60重量部と上記8YSZ粉末40重量部を混合し、上記可塑剤を7重量部、上記バインダーを20重量部加えて、22時間混合した。その後、気孔形成材として上記人造黒鉛粉を5重量部加え、更に2時間混合し、スラリーとした。そのスラリーをドクターブレード法にて縦200mm、横1200mm、厚さ800 μm のグリーンシートCを得た。上記グリーンシートA、B及びCについて、A、B、Cの順に圧着した積層体を1400℃で焼成し、多孔体燃料極を得て、水銀圧入装置ポアサイザ9320(島津製作所社製)を用いて酸化物の状態における燃料極の気孔径分布及び気孔率の測定を行った。この結果を表1に示す。尚、気孔径は、得られた気孔径分布データの中で最大の気孔直径でのピーク値の気孔径で記述した。

【0021】【作製例2】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し10重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートD、E、Fを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【作製例3】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し15重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートG、H、Iを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、

気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【作製例4】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し20重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートJ、K、Lを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【0022】【作製例5】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し25重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートM、N、Oを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【作製例6】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し30重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートP、Q、Rを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【作製例7】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し35重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートS、T、Uを作製した。そ

して、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【0023】【作製例8】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し40重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートV、W、Xを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【作製例9】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し45重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートY、Z、AAを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【作製例10】人造黒鉛粉の添加量を成分原料100重量部に対し50重量部添加する以外は、実験例1と同様にして3種類のグリーンシートAB、AC、ADを作製した。そして、実験例1と同様に積層した多孔体燃料極を得て、気孔径分布及び気孔率の測定を同様に行った。

【0024】

【表1】

表1

グリーンシート	気孔径(μm)	気孔率(%)	グリーンシート	気孔径(μm)	気孔率(%)
A	0.1 ~ 0.2	2.0	P	0.2 ~ 0.3	24.4
B	2 ~ 4	5.9	Q	2 ~ 4	31.1
C	10 ~ 20	10.8	R	10 ~ 20	37.8
D	0.1 ~ 0.2	6.4	S	0.2 ~ 0.3	38.3
E	2 ~ 4	11.9	T	2 ~ 4	39.2
F	10 ~ 20	16.3	U	10 ~ 20	43.1
G	0.2 ~ 0.3	11.7	V	0.2 ~ 0.3	39.8
H	2 ~ 4	17.1	W	2 ~ 4	45.3
I	10 ~ 20	22.8	X	10 ~ 20	50.0
J	0.2 ~ 0.3	17.9	Y	0.2 ~ 0.3	44.5
K	2 ~ 4	20.5	Z	2 ~ 4	50.9
L	10 ~ 20	23.4	AA	10 ~ 20	54.6
M	0.2 ~ 0.3	18.1	AB	0.2 ~ 0.3	50.2
N	2 ~ 4	23.8	AC	2 ~ 4	57.7
O	10 ~ 20	30.1	AD	10 ~ 20	60.5

【0025】2. 燃料電池セルの作製と評価

実験例1

上記グリーンシートJ、H及びFを各2枚ずつ、J、H、Fの順で圧着して積層体を得た。上記8YSZ粉末100重量部、バインダー（ポリビニルアルコール）13重量部及びブチルカルビトール35重量部をそれぞれ混合して、固体電解質のスラリーを調製し、これを上記積層体のJ面に厚さ50μmとなるようにスクリーン印刷した。これを縦20mm、横20mmに切り出し、1個あたり10gの荷重をかけ、1400℃で1時間焼成した。その後、La、Sr、Mnそれぞれの酸化物を化学量論組成比になるように秤量し、1500℃で3時間焼成し、粉碎したLa_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃粉末100重量部及びバインダー（ポリビニルアルコール）8重量部をそれぞれ混合して空気極のスラリーを調製し、固体電解質上に厚さ50μmとなるようにスクリーン印刷し1200℃で1時間焼成することにより燃料電池セルを作製した（図1参照）。尚、下記評価のために10個作製した。

【0026】この燃料電池セルの評価として、焼成中の割れ及び焼成後の焼成体の反り、つぶれ及び割れ、の観察により不良率を求め、また、セル温度900℃において、電流遮断法により参照極—燃料極間に300mA/cm²の電流を通电したときの燃料極—空気極間の電圧と、参照極—燃料極間の電流を切ったときの燃料極—空気極間の電圧の差を過電圧とし、その測定を行った（図2参照）。これらの結果の平均値を表2に示す。

【0027】実験例2

上記グリーンシートL、N及びPを用いて、それをL、N、Pの順で圧着し、P面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例3

上記グリーンシートO、Q及びSを用いて、それをO、Q、Sの順で圧着し、S面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例4

上記グリーンシートG、K及びOを用いて、それをG、K、Oの順で圧着し、G面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

【0028】実験例5

上記グリーンシートJ、N及びRを用いて、それをJ、N、Rの順で圧着し、J面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例6

上記グリーンシートM、Q及びUを用いて、それをM、Q、Uの順で圧着し、M面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例7

上記グリーンシートA、B及びCを用いて、それをA、B、Cの順で圧着し、A面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

【0029】実験例8

上記グリーンシートD、E及びFを用いて、それをD、E、Fの順で圧着し、D面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例9

上記グリーンシートY、Z及びAAを用いて、それをY、Z、AAの順で圧着し、Y面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例10

上記グリーンシートAB、AC及びADを用いて、それをAB、AC、ADの順で圧着し、AB面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

【0030】実験例11

上記グリーンシートD、G及びJを用いて、それをD、G、Jの順で圧着し、D面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例12

上記グリーンシートH、K及びNを用いて、それをH、K、Nの順で圧着し、H面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例13

上記グリーンシートL、O及びRを用いて、それをL、O、Rの順で圧着し、L面に固体電解質を印刷する以外

は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

【0031】実験例14

上記グリーンシートM、K及びIを用いて、それをM、K、Iの順で圧着し、I面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例15

10 上記グリーンシートD、H及びLを用いて、それをD、H、Lの順で圧着し、L面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例16

上記グリーンシートJ及びRを圧着し、J面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

【0032】実験例17

20 上記グリーンシートJ及びNを圧着し、J面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例18

上記グリーンシートN及びRを圧着し、N面に固体電解質を印刷する以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。

実験例19

30 酸化ニッケル(NiO)粉末60重量部とイットリアを8モル%固溶させたジルコニア(8YSZ)粉末40重量部を混合して成分原料とし、気孔形成材として平均粒径34 μ mの人造黒鉛粉を5重量部加えた。次に、分散剤を0.8重量部、及び有機溶媒(アセトン)80重量部をそれぞれ加え、アルミナ製ポットミルを用いて44時間混合した。その後、スラリーを湯煎乾燥し、得られた粉末を1kg/cm²の圧力で25mm、厚さ3mmとなるようにプレスし、実験例1で使用した固体電解質ペーストを印刷し、1400℃で1時間焼成した。その後は他のセルと同様の寸法になるように研磨し、実験例1と同様に空気極を形成し、同様に燃料電池セルを作製した。

実験例20

40 実験例1において、固体電解質を印刷した後の焼成工程において、セルに荷重をかけないで焼成した以外は、実験例1と同様にして燃料電池セルを作製し、評価した。実験例1～20で得られた多孔体の気孔率、気孔径分布の測定結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

表2

	積層方向			気孔径(μm)			気孔率 (%)	過電圧 (mV)	不良率 (%)
	電解質	燃料	燃料	電解質	燃料	燃料			
実験例1	J	H	F	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	17.3	60	0
実験例2	P	N	L	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	24.1	50	0
実験例3	S	Q	O	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	30.5	40	0
実験例4	G	K	O	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	21.0	50	0
実験例5	J	N	R	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	26.9	40	0
実験例6	M	Q	U	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	30.9	30	0
実験例7	A	B	C	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	6.2	90	0
実験例8	D	E	F	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	10.0	60	0
実験例9	Y	Z	AA	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	50.0	40	5
実験例10	AB	AC	AD	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	56.4	90	5
実験例11	D	G	J	0.2 ~ 0.3			15.6	90	0
実験例12	H	K	N	2 ~ 4			25.5	100	0
実験例13	L	O	R	10 ~ 20			37.8	120	5
実験例14	I	K	M	10 ~ 20	2 ~ 4	0.2 ~ 0.3	24.0	100	0
実験例15	L	H	D	10 ~ 20	2 ~ 4	0.2 ~ 0.3	21.3	110	0
実験例16	J	—	R	0.2 ~ 0.3	—	10 ~ 20	28.4	50	10
実験例17	J	—	N	0.2 ~ 0.3	—	2 ~ 4	21.2	80	0
実験例18	N	—	R	2 ~ 4	—	10 ~ 20	30.3	80	0
実験例19	プレス体			9 ~ 10			28.3	150	20
実験例20	J	H	F	0.2 ~ 0.3	2 ~ 4	10 ~ 20	17.3	70	50

【0034】実験例11乃至13は、燃料極が積層方向で一定の気孔径を有するものであるが、気孔率は本発明の範囲内であったが、いずれも高い過電圧を示した。また、実験例14及び15は、燃料極の固体電解質との界面側から燃料極の表面側へ向かって気孔径が順次に小さくなるものであるが、いずれも高い過電圧を示した。実験例19は従来より適用されているプレス成形によって燃料電池セルを作製したものであるが、非常に高い過電圧を示した。また、焼成中にひびや割れが発生し、不良率が20%と高かった。また、実験例20は荷重をかけないで焼成したものであるが、燃料電池セルに反りが生じ、固体電解質及び燃料極に一部割れが認められ、不良率が50%であった。

【0035】一方、実験例16乃至18は、燃料極を構成する多孔体構成層が2層の場合であるが、実験例5と比較すると、構成層が3層のほうが過電圧も低く、不良率も優れている。これは、気孔率、気孔径が異なる層が2層の場合では、積層及び焼結する場合に割れ等が大きく異なると燃料極の割れ等が起こりやすくなる。そのため、燃料極内での剥がれやクラック等による抵抗の増加により、上記の性能の違いが起こり、2層の積層でクラック等が発生しない条件では固体電解質界面と燃料極の表面側の気孔径に大きな差はなく、十分な性能を発揮できず、3層とすることで解消された。また、実験例1乃至9において、実験例18に示すプレス成形による多孔体電極に比べ、過電圧が小さくなり、燃料極を固体電解質との界面から順次気孔径が大きくなるように積層することにより燃料極の燃料ガス透過性、集電性能が良くなったため、性能が向上していることが判る。その中で、実験例1乃至3では、ほぼ同じ気孔率で気孔径の異なる3種類を積層した電極は、プレス体よりも過電圧が大幅に小さくなっており、気孔径が固体電解質との界面から順次大きくなるように積層した構造により、性能が向上したことが判る。また、実験例4乃至6では、実験

例1乃至3に対し気孔率も固体電解質との界面から順次大きくなるように積層しているが更に性能が向上している。

20 【0036】実験例7及び8を比較すると、燃料極全体の気孔率が10%未満の燃料極では、過電圧が90mVと大きく、そのため燃料極の構成層は各々気孔率が10%以上のものを使用することが望ましいことが判る。また、実験例9及び10を比較すると、燃料極全体の気孔率が50%よりも大きい燃料極では、過電圧が90mVと大きく、そのため燃料極の構成層の気孔率は50%以下のものを使用することが望ましいことが判る。

30 【0037】実験例1乃至18におけるドクターブレード法によるグリーンシートの調製は、従来技術としての試料No. 19のプレス成形時に発生する成形体割れ等の不良がほとんど発生しなかった。

【0038】尚、本発明においては、上記実験例に限定されるものではなく、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。

【0039】

40 【発明の効果】本発明の固体電解質型燃料電池によれば、燃料極における燃料ガス透過性、電気導性に優れる。また、固体電解質型燃料電池用燃料極の製造方法によれば、燃料極の微細構造制御が容易にできるため、従来法に比べ製造コストを安くすることができる。更に、固体電解質型燃料電池の製造方法によれば、製造不良率の小さい燃料電池を得ることができ、燃料極に発生する過電圧が小さいので、固体電解質型燃料電池の性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

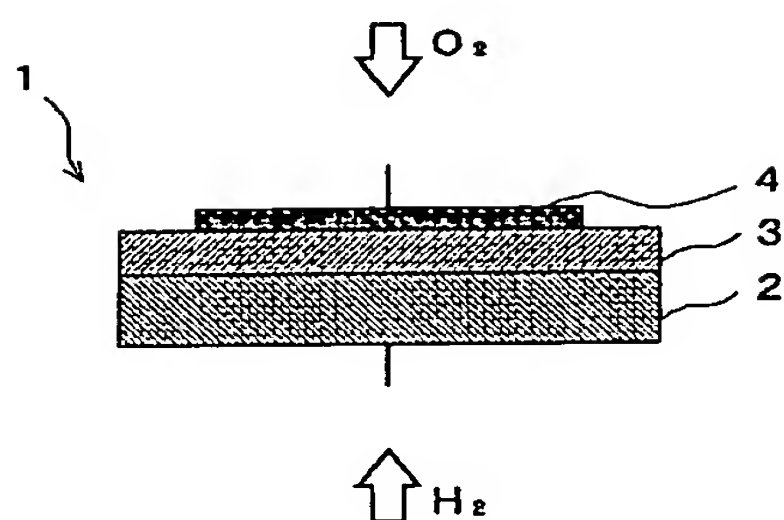
【図1】燃料電池ユニットを示す概略説明図である。

【図2】電流遮断法を示す概略説明図である。

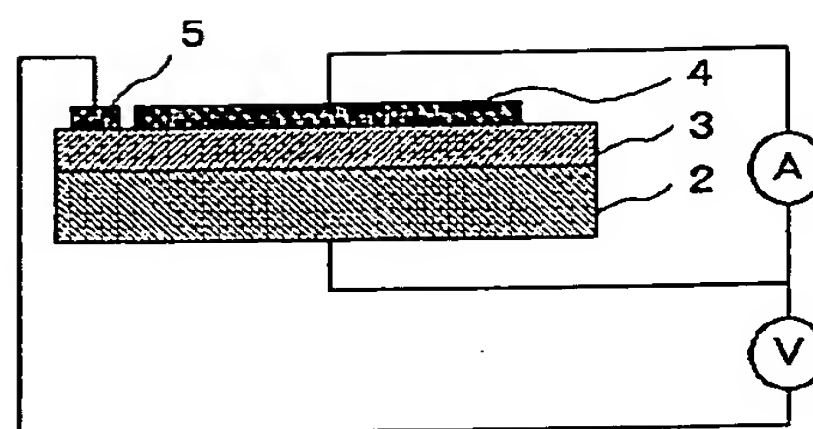
【符号の説明】

50 1；燃料電池ユニット、2；燃料極、3；固体電解質、4；空気極、5；参照電極。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H 0 1 M 8/12

識別記号

F I
G 0 1 N 27/58

テーム(参考)

Z

(72) 発明者 飯尾 聡
名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

F ターム(参考) 2G004 ZA00

4D006 GA47 GA50 MA03 MA21 MA24
MA31 MB03 MC03X MC05
MC05X NA47 NA63 PC80
5H018 AA06 AS02 BB01 BB08 BB12
EE02 EE12 HH00 HH04 HH05
5H026 AA06 BB00 BB01 BB04 BB08
CV10 HH00 HH04 HH05